

Dr. Münich & Kollegen

Anwaltskanzlei

Dr. Münich & Kollegen, Anwaltskanzlei
Wilhelm-Mayr-Str. 11, D-80689 München

Telefon: (+49) (0)89 / 54 67 00-0
Telefax: (+49) (0)89 / 54 67 00-49, -99

An das
Deutsche Patent- und
Markenamt

80297 München

Patentanwälte /
European Patent & Trademark Attorneys
Dr. rer. nat. Wilhelm-L. Münich, Dipl.-Phys.
Manfred Schulz, Dipl.-Ing. (FH)

Rechtsanwälte
Dr. jur. Walter O. Schiller †

08.03.2000

Unser Zeichen: Ai 2000/07

Neue deutsche Patentanmeldung

Anmelder: Aixtron AG
Aachen

Bezeichnung: Verfahren zum Wachstum von Stickstoff ent-
haltenden Halbleiterkristallmaterialien

08.03.2000

BESCHREIBUNG

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$, wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W der Molenbruch jedes Elements dieser Verbindung darstellen, unter Verwendung einer Zwischenschicht zur Wachstumsunterlage z. B. auf Saphir, SiC oder Si.

Das heteroepitaktische Wachstum von binären, ternären oder quaternären Verbindungs-halbleitern auf Saphir, SiC oder Si der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$, wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W den Molenbruch jedes Elements dieser Verbindung darstellen, ist aufgrund der hohen Gitterfehlانpassung ein schwer zu kontrollierender Wachstumsprozeß, da das initiale Wachstum einen entscheidenden Einfluß auf den weiterführenden Wachstumsverlauf hat. Die kristalline Qualität einer epitaktischen Halbleiterschicht ist demnach stark abhängig von diesem initialen Wachstum. Um die Problematiken des initialen Wachstums zu umgehen wurde eine neue, von dem bekannten Verfahren abweichende, initiale Wachstumsprozedur entwickelt.

Das bis dato verwendete Verfahren beruht auf einem Zweischritt-Initial-Wachstumsprozeß, der sich aus einem Tieftemperatur-Wachstumsschritt, auch als Bufferschichtwachstum bekannt, und dem folgenden Hochtemperatur-Wachstum

zusammen setzt [JP/B2/93]. Dabei ist die Wachstumsregime-
änderung d. h. Übergang der kubischen in die hexagonale
Kristallstruktur für die Wachstumsunterbrechung zwischen
den beiden Temperaturregimen ein markanter Faktor, da
hierbei davon ausgegangen wird, das eine Umkristallisie-
rung der Tieftemperatur Bufferschicht stattfindet
[BOY98], [MTF+98], [WKT+96].

Dieser Zwei-Schritt-Initial-Wachstumsprozeß ist aufgrund
der vielfältigen Wachstumsparameteränderungen anfällig
hinsichtlich Reproduzierbarkeit der Nukleationsschichten
und anfällig gegen Ungleichmäßigkeiten über den Wafer.
Das hat erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der
daraus hergestellten Bauelemente. Die Leuchtkraft und
Farbe einer LED wird durch das Zwei-Schritt-Verfahren nur
schwer kontrollierbar. Die elektrischen Gleichstrom und
Hochfrequenzeigenschaften von FET variieren sehr stark.

Dies entspricht dem heutigen Stand der Technik zur Her-
stellung von qualitativ hochwertigen Material für Stick-
stoff enthaltende Halbleitermaterialien wie beispielswei-
se GaN, InGaN, AlGaN, GaAsN, das heißt Halbleiter in der
Form $A_xB_yC_zN_vM_w$ (A,B,C stellen Gruppe II- oder III-
Element dar, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-
Element und X,Y,Z,W ist der Molenbruch jedes Elements in
dieser Verbindung) können jedoch auch auf eine unter-
schiedliche Weise hergestellt werden.

Gemäß dem Stand der Technik werden bei der Herstellung
von Stickstoff enthaltenden Halbleiterschichten, die sich

aus dem initialen Wachstum und den weiterem Schichtwachstum ergeben [WFT+98], [HNB+97], [GNL96] zuerst eine Schicht bei tiefen Temperaturen abgeschieden. Dann erfolgt eine Unterbrechung des Wachstums, und eine Temperaturerhöhung. Während dieser Zeit erfolgt eine Veränderung der Kristallstruktur. Nach Abschluß des Vorgangs kann erst das weitere Wachstum erfolgen. Die Qualität und die elektrischen und optischen Eigenschaften der nachfolgenden Schichten sind von der Einhaltung der notwendigen Temperaturen, Drucken, Pausen usw. extrem abhängig.

Es ist Aufgabe der Erfindung ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltender Halbleiterkristallmaterialien der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$ bereitzustellen, wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W den Molenbruch jedes Elements in dieser Verbindung darstellen, die ein 2-dimensionales epitaktisches Wachstum auf den Fremdsubstraten wie Saphir, SiC oder Si ermöglichen ohne eine abrupte Wachstumsregimeänderung durchzuführen.

Dabei wird der komplizierte Herstellungsprozeß, der auf dem bekannten Zwei-Schritt Schichtwachstum basiert, welcher aus einer Bufferschicht die bei tiefer Substrattemperatur gewachsen wurde und einem weiteren Wachstum bei höherer Temperatur auf dieser Bufferschicht besteht, vermieden. Vorteile des neuen Verfahrens sind bessere Reproduzierbarkeit und geringere Herstellungskosten für Bauelemente.

Das heißt eine optimale Abstimmung der Wachstumsparameter beim initialen Wachstum soll eine abrupte Wachstumsregimeänderung unterbinden und eine schnelleres und robusteres initiales Wachstum mit vergleichbarer oder besserer kristalliner Qualität der Halbleiterschicht realisieren sowie neue technologische Möglichkeiten für neue Bauelemente eröffnen.

Die neue initiale Wachstumprozedur unterbindet daher das Zwei-Schritt-Schichtwachstum und vermeidet somit den Herstellungsprozeß mit vielen erforderlichen Verfahrensschritten. Als Folge verringern sich die Herstellungsdauer und die Kosten einer Stickstoff enthaltenen Halbleiterkristallschicht. Gleichzeitig werden verbesserte strukturelle, elektrische und optische Eigenschaften erzielt.

Da die nach der Rekristallisierung (Hochheizen nach dem Bufferschichtwachstum) entstandene 3-dimensionale Mesa-Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum einen entscheidenden Einfluß für das weitere Wachstum und damit auf die gesamte Schichtqualität hat, ist dieser Prozeß ein wichtiger Bestandteil des initialen Wachstums.

Bei dem initialen Wachstum mit Hilfe der Rampenfunktionen müssen daher diese entscheidenden Wachstumseffekte in die Rampenfunktion integriert sein. Dies erfolgt durch die Anpassung der Wachstumsrate, welche direkt mit dem Ga-Fluß korreliert, an die Aufheiz-Rampenfunktion des Substrates. Andere wichtige Prozeßparameter wie Totalfluß und Totaldruck müssen entsprechend eingestellt sein.

Mit anderen Worten muß die Wachstumsrate und damit der Ga-Fluß so gewählt werden, daß eine in-situ Rekristallisierung während des Wachstums stattfinden kann.

Es ist hierbei erforderlich, daß die kritische Schichtdicke des Stickstoff enthaltenden Halbleitermaterials auf Saphir, SiC oder Si die kritische Schichtdicke erreicht hat bevor die Rekristallisierung beim Hochheizprozeß stattfindet. Die Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung einer ersten Schicht auf einem Substrat. Diese Schicht hat weiteren Einfluß auf die nachfolgenden Schichten. Das heißt neben einer Festlegung der Zusammensetzung, Dotierung und Schichtfolge soll noch bei Berücksichtigung weiterer gewünschter, nachstehend beschriebener Eigenschaften eine optimale Abstimmung der nachfolgenden Schichten ermöglicht werden. Dabei sollen komplizierte Herstellungsprozesse mit vielen Verfahrensschritten vermieden werden. Als Folge verringern sich Herstellungsdauer und Herstellungskosten.

Die der Erfindung zugrundegelegte Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 8. Die der Erfindung zugrundegelegte Aufgabe wird durch einen kontinuierlichen Wachstumsprozeß gelöst. Durch die vorteilhaften Lösungsmerkmale des Verfahrensanspruchs 1 können definierte Schichten, Grenzflächen, insbesondere zwischen Substrat und aktivem Bereich und Schichtfolgen bzw. Heterostrukturen und Strukturen aus diesen Halbleiterkristallmaterialien mit justierbaren

elektrischen und optische Eigenschaften wie Zusammensetzungen X, Y, Z, V, W der Verbindung von null bis 100%, spezifische elektrische Elektronenkonzentrationen bis 10^{20} cm^{-3} und spezifische elektrische Löcherkonzentrationen bis $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt werden.

Es können vorteilhaft $A_x B_y C_z N_v M_w$ -Materialien und Schichtsysteme sowie dotierte Schichtsysteme hergestellt werden.

Es kann vorteilhaft eine hohe Homogenität auch in einer lateralen Richtung erreicht werden.

Es kann vorteilhaft eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden.

Es können vorteilhaft Bauelemente hergestellt werden.

Es können vorteilhaft Quantentöpfe hergestellt werden.

Es können vorteilhaft n- und p-Dotierungen gleichzeitig ausgeführt werden.

Es kann vorteilhaft eine reproduzierbare Herstellung von $A_x B_y C_z N_v M_w$ -Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen X, Y, Z, V, W und unterschiedlicher Reinheit ermöglicht werden.

Es kann vorteilhaft eine Herstellung von Grenzflächen zwischen

$A_{1x}B_{1y}C_{1z}N_{1v}M_{1w} / A_{2x}B_{2y}C_{2z}N_{2v}M_{2w}$ -Schichten mit unbeschränkt reproduzierbar justierbaren Übergangsprofilen ermöglicht werden.

Eine weitere vorteilhaft vorbestimmbare Eigenschaft ist die Oberflächenmorphologie der Halbleitermaterialien.

Weiter vorteilhaft vorbestimmbare Eigenschaften sind die Partikeldichte und die Störstellendichte auf der Waferoberfläche.

Ein weiterer Vorteil ist es, eine reproduzierbare und sehr gleichförmige bzw. einheitliche Aufbringung von $A_xB_yC_zN_vM_w$ -Bestandteilen mit Bezug auf Dotierung, Schichtdicke, Zusammensetzung und allen weiteren für Aufwendungen wichtigen Eigenschaften zu ermöglichen.

Beschrieben wird ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$ (A, B, C stellen ein Gruppe II- oder III-Element dar, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X, Y, Z, W ist der Molenbruch jedes Elements in diese Verbindung) auf Saphir, SiC und Si unter Verwendung von verschiedenen Rampenfunktionen, die eine kontinuierliche Änderung der Wachstumsparameter während des initialen Wachstums ermöglichen.

Dieses neue initiale Wachstumsverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß beim initialen Wachstumsprozeß der Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien auf Sa-

phir, SiC oder Si keine abrupte Wachstumsregimeänderung erforderlich ist um eine geeignete Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum zu realisieren.

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung exemplarisch beschrieben, auf die im übrigen hinsichtlich der Offenbarung aller im Text nicht näher erläuterten erfindungsgemäßen Einzelheiten ausdrücklich verwiesen wird.

Beispiel für das initiale Wachstum

Für das initiale Wachstum wurde das Al_2O_3 - Substrat 30 min unter einer Wasserstoffatmosphäre (150mbar) auf 1200°C aufgeheizt [KWH+98]. Nach diesem Desorptions-schritt wurde dann die Substrattemperatur auf 530°C abgesenkt um eine reproduzierbare Ausgangssituation für das weitere Wachstum zu gewährleisten. Bei dieser Temperatur wurde dann NH_3 mit einem Fluß von 4500 sccm in den Reaktor geleitet. Ausgehend von dieser Substrattemperatur wurde dann eine lineare Rampenfunktion (in 8min von 530°C auf 1200°C) verwendet um die übliche hohe Wachstumstemperatur von 1200°C zu erreichen. Im Moment des Beginns des Hochheizens wurde mit einem geringen Fluß von 20sccm TMGa in den Reaktor geleitet, der zu einem GaN-Wachstum mit geringer Wachstumsrate führt.

Nachdem die reguläre Wachstumstemperatur erreicht wurde, ist dann eine Schicht mit geringer Wachstumsrate für 4

Minuten gewachsen worden. Um ein weiteres 3-dimensionales Wachstum zu vermeiden, wurde wiederum eine Rampenfunktion (lineare Rampe des TMGa-Flusses von 20sccm auf 80 sccm in 15min) für die Erhöhung des TMGa-Flusses verwendet, um kontinuierlich eine höhere Wachstumsrate zu erzielen, die im Einklang mit den bekannten Wachstumsraten von $2\mu\text{m/h}$ ist. Auf dieser Anpassungsschicht wurde dann eine $2\mu\text{m}$ dicke GaN-Schicht und eine 5fach MQW GaInN/GaN abgeschieden.

Weitere Ausführungsbeispiele:

Vergleich der bekannten Wachstumsbedingungen und der neuen hier vorgeschlagene Technologie. Als Teststruktur dient der folgende Schichtaufbau:

5x 2nm InGaN/ 15nm GaN
2 μm GaN:Si buffer layer
20nm GaN nucleation layer
400 μm sapphire substrate (0001)

Der zeitliche Verlauf der wichtigsten Wachstumsparameter (Reaktortemperatur, Reaktordruck, N_2 -, H_2 -, TMGa-, TMin-, TEga-Fluß) ist in Grafik 3 dargestellt. Die Auswertung der optischen Eigenschaften ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Der Unterschied liegt im Wachstum der ersten Nukleationsschicht auf das Substrat. Im bekannten Wachstumsprozeß wird die erste Nukleationsschicht bei 530°C Unter N_2 Atmosphäre bei 950 mbar für 8 Minuten abgeschieden. Die

Schicht hat dabei kubische Bestandteile und ist nicht zusammenhängend. Nach der Schichtabscheidung erfolgt eine Wachstumsunterbrechung und das Aufheizen auf 1170°C. Dann erfolgt ein Ausheilschritt für 2 Minuten. Dabei erfolgt eine Umkristallisation von der kubischen Kristallphase in die hexagonale Phase. Das Wachstum der GaN-Pufferschicht erfolgt dann bei 1160°C. In dem hier erfundenen neuen Verfahren erfolgt ein kontinuierliches Wachstum beim Aufheizen von 530°C nach 1170°C ohne jede Wachstumsunterbrechung und ohne jeden Ausheilschritt, der eine Umkristallisation erlauben würde. Das Wachstum erfolgt unter H₂ bei 200 mbar. Der Vergleich der Eigenschaften in Tabelle 1 zeigt eine höhere Lichtausbeute bei gleichbleibender Emissionswellenlänge.

Literatur:

- [JP/B2/93] Patent von Shuji, Nakamura
NICHIA Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
Japanisches Patentamt, Patent-Auslegungsschrift
B2 Patent-Nummer: 2778405
- [BOY98] K. Balakrishnan, H. Okumura, S. Yoshida
Study of initial stages of heteroepitaxial
growth of hexagonal GaN on sapphire by plasma
assisted MBE
J. Cryst. Growth 189/190, 244- (1998)
- [HNB+97] J. Han, T.B. Ng, R.M. Biefeld, M.H. Crawford
and D.M. Follstaedt
The effect of H₂ on morphology evolution during
GaN metalorganic chemical vapor deposition
Appl. Phys. Lett. 71(21), 3114-, (1997)
- [MTF+98] A. Munkholm, CC. Thompson, C.M. Foster, J.A.
Eastman, O. Auciello,

- G.B. Stephenson, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck
Determination of the cubic to hexagonal fraction in GaN nucleation layers using grazing incidence x-ray scattering
Appl. Phys. Lett. 72(23), 2972-, (1998)
- [OMAB98] T. Onitsuka, T. Maruyama, K. Akimoto and Y. Bando
Interface structure of GaN on sapphire (0001) studied by transmission electron microscope
J. Cryst. Growth 189/190, 295-, (1998)
- [WFT+98] X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck
Dislocation generation in GaN heteroepitaxy
J. Cryst. Growth 189/190, 231-, (1998)
- [WKT+96] X.H. Wu, D. Kapolnek, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B.P. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck
Nucleation layer evolution in metal-organic chemical vapor deposition grown GaN
Appl. Phys. Lett. 68(10), 1371-, (1996)
- [KWH+98] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, M.E. Twigg, J.C. Culbertson and R.J. Gorman
Enhanced GaN decomposition in H₂ near atmospheric pressure
Appl. Phys. Lett. 73(14), 2018-, (1998)
- [GML96] N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux
Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers
Appl. Phys. Lett. 69(14), 2071-, (1996)

PATENTANSPRÜCHE

1.

1. MOCVD-Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$, wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III- Elemente, N Stickstoff, M ein Gruppe-V- oder VI-Element und X,Y,Z,V,W der Molenbruch jedes Elements in dieser Verbindung darstellen, die auf Saphir, SiC oder Si abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung dieser Halbleitermaterialien vom ersten Moment der Bedeckung der Wafer bis zum Erreichen einer qualitativ hochwertigen Schicht an der Oberfläche mit einem kontinuierlichen Wachstumsprozess ausgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch kontinuierliche Veränderung der Substrattemperatur mit dem Ziel der kontinuierlichen Restrukturierung während des kontinuierlichen Wachstums der benannten Materialien und des Gasflusses durch Rampenfunktionen während des initialen Wachstums, für eine schnellere, reproduzierbare Nukleation.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

gekennzeichnet durch Steuern der Defektdichte in der Halbleiterschicht durch eine kontinuierliche Abänderung des Wachstumsregimes (kubisch oder hexagonal) während des initialen Wachstum mittels Rampenfunktionen und der kon-

tinuierlichen Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit mittels Änderung der Gasphasenkonzentration des Totaldrucks oder kontinuierlicher Änderung anderer wichtiger Wachstumsparameter.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch Steuern der Verspannungsdichte im Halbleiterkristall durch eine kontinuierliche Abänderung des Wachstumsregimes während des initialen Wachstums mittels Rampenfunktionen (z. B. hexagonale und kubische Phase).

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die kontinuierlichen Veränderungen der Temperatur die durch die Funktion $T(t)$ beschreibbar ist:

$$T(t) = t_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_n t^n$$

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch kontinuierliche Veränderung von Prozeßparametern oder Prozeßbedingungen, die das hexagonale oder das kubische Wachstum beeinflussen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch andere Methoden zur Steuerung der Versetzungsdichte im Kristall, so daß der Übergang vom kubischen Wachstum zum hexagonalen Wachstum ~~sondern~~ kontinuierlich stattfindet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die vorteilhafte Herstellung von optoelektronischen und elektronischen Bauelementen und anderen Bauelementen, z.B. LED oder Laser mit verbesserter Gleichmäßigkeit der Eigenschaften, Intensität, elektrische Kenngrößen und Emissionswellenlänge, da die Eigenschaften der Nukleationsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 5 von Temperaturschwankungen und Gasphasenzusammensetzungsschwankungen unempfindlich sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Beschrieben wird ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form $A_xB_yC_zN_vM_w$ (A,B,C stellen ein Gruppe II- oder III-Element dar, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W ist der Molenbruch jedes Elements in diese Verbindung) auf Saphir, SiC und Si unter Verwendung von verschiedenen Rampenfunktionen, die eine kontinuierliche Änderung der Wachstumsparameter während des initialen Wachstums ermöglichen.

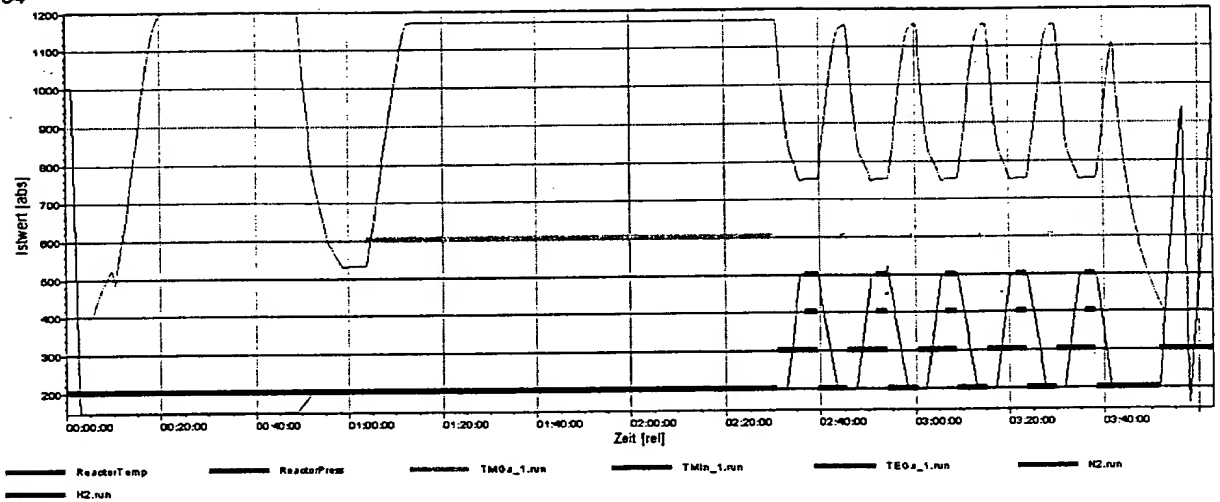
Dieses neue initiale Wachstumsverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß beim initialen Wachstumsprozeß der Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien auf Saphir, SiC oder Si keine abrupte Wachstumsregimeänderung erforderlich ist um eine geeignete Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum zu realisieren.

„Standard“

1184

RECIPE.EPI

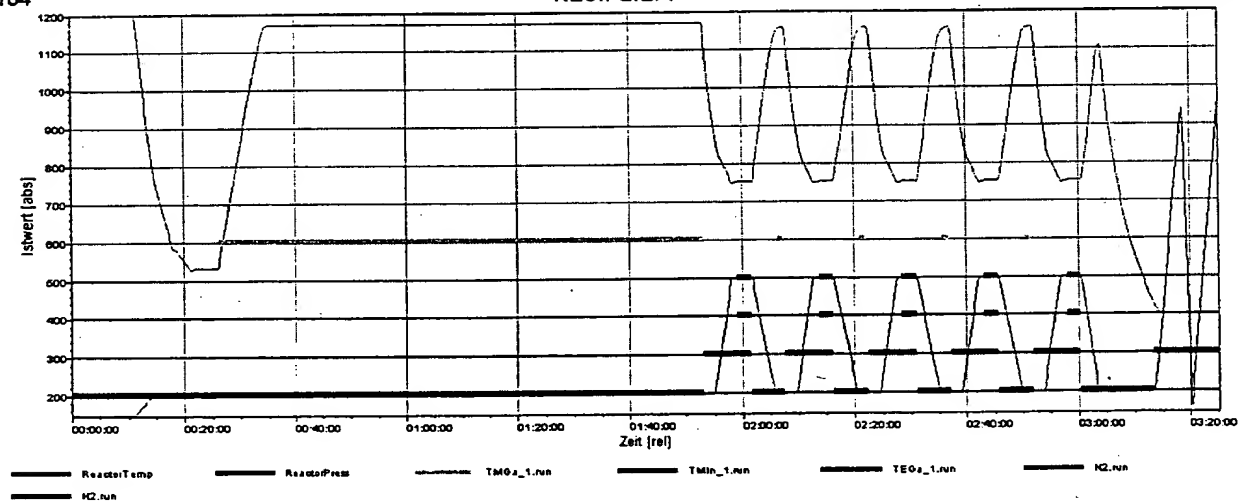
e0668mqw



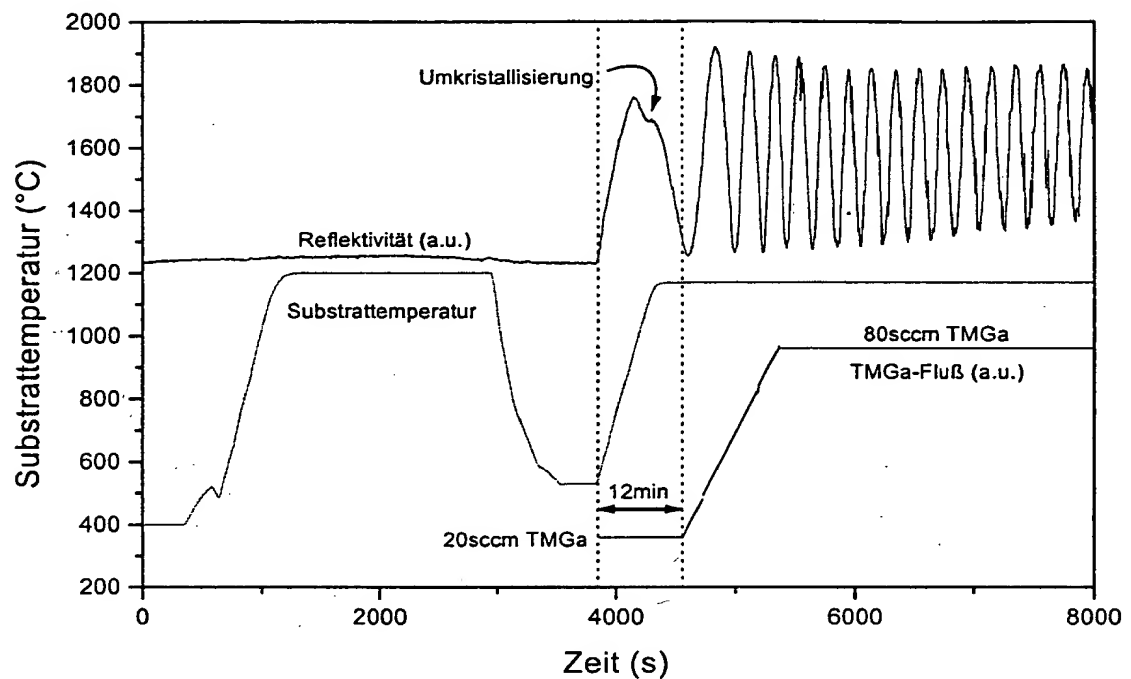
1184

RECIPE.EPI

669cont

„NEW“

Graphik 1: Reflektivität und Substrattemperatur als Funktion der Zeit



Graphik 2: Erhaltenes PL-Spektrum von dem 5fach MQW GaInN/GaN, der auf der neuen Initial-Wachstumsschicht abgeschieden wurde.

